

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 10016393

(43)Date of publication of application: 20.01.1998

(51)Int.Cl.

B41M 5/26
C23C 14/06
G11B 7/24
G11B 7/26

(21)Application number: 08173486

(71)Applicant:

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing: 03.07.1996

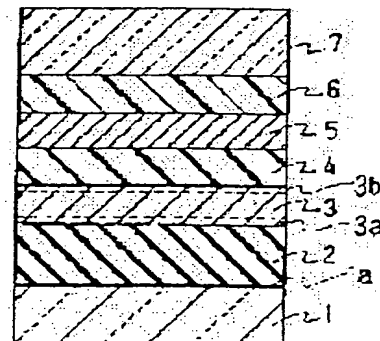
(72)Inventor:

OSADA KENICHI
YAMADA NOBORU
OTOWA MAYUMI(54) PHASE CHANGE TYPE OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM AND ITS
PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phase change type optical data recording medium drastically enhanced in the repeating characteristics of recording and erasure.

SOLUTION: A protective layer 2 with a thickness of 100nm containing ZnS and SiO₂ in a mixing ratio being a mol ratio (ZnS:SiO₂) of 8:2, a recording membrane 3 with a thickness of 25nm composed of Ge₂Sb₂Te₅ being a phase change material, a protective layer 4 with a thickness of 30nm containing ZnS and SiO₂ in a mixing ratio being a mol ratio (ZnS:SiO₂) of 8:2 and a reflecting layer 5 with a thickness of 20nm composed of Au are successively



formed on a glass substrate with a thickness of 0.2 μ m by a magnetron sputtering apparatus. In the process forming the recording membrane 3, the concn. of nitrogen gas in a film forming atmosphere gas during a period growing a membrane (surface layer part 3a) with a thickness of 2nm from the start of the process is set to 0.7mTorr and, after this period, the concn. of nitrogen gas in the film forming atmosphere gas up to the completion of the film forming process is set to 5 μ Torr.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

[MENU](#)

[SEARCH](#)

[INDEX](#)

[DETAIL](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10-16393

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 1 月 20 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B41M 5/26			B41M 5/26	X
C23C 14/06			C23C 14/06	L
G11B 7/24	511	8721-5D	G11B 7/24	511
7/26	531	8940-5D	7/26	531

審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平 8-173486

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 7 月 3 日

[0009] ~ [0011] にあいて
記録膜、保護膜の両方の界面
付近の表面層の N_2 濃度と高くなる
ことが記載されている。

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真 1006 番地

(72) 発明者 長田 憲一

大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下
電器産業株式会社内

(72) 発明者 山田 昇

大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下
電器産業株式会社内

(72) 発明者 音羽 真由美

大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下
電器産業株式会社内

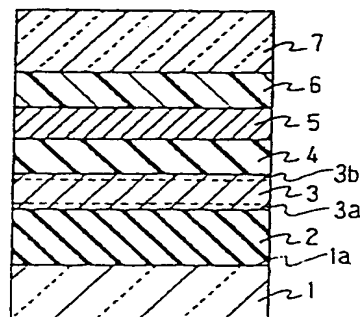
(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 相変化型光学情報記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 記録・消去の繰り返し特性が飛躍的に向上した相変化型光学情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 厚さ 1.2 μ m のガラス基板 1 上にマグネトロンスパッタリング装置により、ZnS と SiO_2 をモル比 (ZnS : SiO_2) 8 : 2 の混合比で含んでなる厚さ 100 nm の保護層 2、相変化材料が Ge, Sb, Te からなる厚さ 25 nm の記録薄膜 3、ZnS と SiO_2 をモル比 (ZnS : SiO_2) 8 : 2 の混合比で含んでなる厚さ 30 nm の保護層 4、Au からなる厚さ 20 nm の反射層 5 を順次成膜する。記録薄膜 3 の成膜工程において、工程開始から 2 nm の厚みの膜 (表面層部 3a) が成長する期間の成膜雰囲気ガス中の窒素ガス濃度を 0.7 mTorr にし、この期間後、成膜工程の終了までの成膜雰囲気ガス中の窒素ガス濃度を 50 μ Torr にする。



- 1 基板
- 1a 基板表面
- 2 保護層
- 3 記録薄膜
- 3a, 3b 表面層部
- 4 保護層
- 5 反射層
- 6 保護基板
- 8 レーザ光

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材と、前記基材上に配設された、窒素を構成元素として含有し、レーザ光線の照射前後でその光学特性が可逆的に変化する記録薄膜と、前記記録薄膜の片側の表面または両側の表面に形成された保護層とを備えた相変化型光学情報記録媒体において、前記記録薄膜は、その構成元素のうちの薄膜の厚み方向における濃度変化の割り合いの最も大きい元素が窒素であり、かつ、その前記保護層との界面を成す表面を含む表層部が実質的に記録薄膜と保護層間の相互拡散を抑制するに必要の高窒素濃度を有するものになっていることを特徴とする相変化型光学情報記録媒体。

【請求項2】 記録薄膜の保護層との界面をなす表面から2nmの厚みを有する部分の平均の窒素濃度が前記2nmの厚みを有する部分以外の部分の平均の窒素濃度の3倍以上である請求項1に記載の相変化型光学情報記録媒体。

【請求項3】 記録薄膜を構成する相変化材料がSe及びTeから選ばれる少なくとも一つを含有するカルコゲン化合物である請求項1～3のいずれかに記載の相変化型光学情報記録媒体。

【請求項4】 カルコゲン化合物がGe、Sb、Te、 $(0.10 \leq x \leq 0.35, 0.10 \leq y, 0.45 \leq z \leq 0.65, x+y+z=1)$ である請求項4に記載の相変化型光学情報記録媒体。

【請求項5】 保護層がZnS、SiO₂及びTa₂O₅から選ばれる少なくとも一つの誘電体物質を含んでなるものである請求項1～5のいずれかに記載の相変化型光学情報記録媒体。

【請求項6】 基材と、前記基材上に配設されたレーザ光線の照射前後でその光学特性が可逆的に変化する記録薄膜と、前記記録薄膜の片側の表面または両側の表面に形成された、窒素をその構成元素として含有する保護層とを備えてなる相変化型光学情報記録媒体において、前記保護層は、その構成元素のうちの層の厚み方向における濃度変化の割り合いの最も大きい元素が窒素であり、かつ、その前記記録薄膜との界面を成す表面を含む表層部が実質的に記録薄膜と保護層間の相互拡散を抑制するに必要な高窒素濃度を有するものになっていることを特徴とする相変化型光学情報記録媒体。

【請求項7】 保護層の記録薄膜との界面をなす表面から2nmの厚みを有する部分の平均の窒素濃度が前記2nmの厚みを有する部分以外の部分の平均の窒素濃度の3倍以上である請求項6に記載の相変化型光学情報記録媒体。

【請求項8】 保護層がZnS、SiO₂及びTa₂O₅から選ばれる少なくとも一つの誘電体物質を含んでなるものである請求項6または7のいずれかに記載の相変化型光学情報記録媒体。

【請求項9】 保護層がZnSとSiO₂をモル比(Z

nS:SiO₂)8:2の混合比で含んでなるものである請求項8に記載の相変化型光学情報記録媒体。

【請求項10】 記録薄膜を構成する相変化材料がSe及びTeから選ばれる少なくとも一つを含有するカルコゲン化合物である請求項6～9のいずれかに記載の相変化型光学情報記録媒体。

【請求項11】 請求項1に記載の相変化型光学情報記録媒体を製造する方法であって、その保護層との界面を成す表面を含む表層部を成膜する期間の成膜雰囲気ガス中の窒素ガス(N₂)濃度を、その前記表層部以外の部分を成膜する期間の成膜雰囲気ガス中の平均の窒素ガス(N₂)濃度よりも大きくして記録薄膜を成膜することを特徴とする相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項12】 記録薄膜の保護層との界面をなす表面から2nmの厚みを有する部分を成膜する期間の成膜雰囲気ガス中の平均の窒素ガス(N₂)濃度を、その前記2nmの厚みを有する部分以外の部分を成膜する期間の成膜雰囲気ガス中の平均の窒素ガス(N₂)濃度の10倍以上にして記録薄膜を成膜する請求項11に記載の相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項13】 請求項1に記載の相変化型光学情報記録媒体を製造する方法であって、その保護層との界面を成す表面を含む表層部を成膜する期間の平均の成膜速度を、その前記表面層部以外の部分を成膜する期間の平均の成膜速度よりも小さくして記録薄膜を成膜することを特徴とする相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項14】 記録薄膜の保護層との界面をなす表面から2nmの厚みを有する部分を成膜する期間の平均の成膜速度を、その前記2nmの厚みを有する部分以外の部分を成膜する期間の平均の成膜速度の3分の1以下にして記録薄膜を成膜する請求項13に記載の相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項15】 記録薄膜を構成する相変化材料がSe及びTeから選ばれる少なくとも一つを含有するカルコゲン化合物である請求項11～14のいずれかに記載の相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項16】 カルコゲン化合物がGe、Sb、Te、 $(0.10 \leq x \leq 0.35, 0.10 \leq y, 0.45 \leq z \leq 0.65, x+y+z=1)$ である請求項15に記載の相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項17】 保護層がZnS、SiO₂及びTa₂O₅から選ばれる少なくとも一つの誘電体物質を含んでなるものである請求項11～16のいずれかに記載の相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項18】 請求項6に記載の相変化型光学情報記録媒体を製造する方法であって、その記録薄膜との界面を成す表面を含む表層部を成膜する期間の成膜雰囲気ガス中の平均の窒素ガス(N₂)濃度を、その前記表層部以外の部分を成膜する期間の成膜雰囲気ガス中の平均の窒素ガス(N₂)濃度より大きくして保護層を成膜する

ことを特徴とする相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項19】 保護層の記録薄膜との界面をなす表面から2nmの厚みを有する部分を成膜する期間の成膜雰囲気ガス中の平均の窒素ガス(N₂)濃度を、その前記2nmの厚みを有する部分以外の部分を成膜する期間の成膜雰囲気ガス中の平均の窒素ガス(N₂)濃度の10倍以上にして保護層を成膜する請求項18に記載の相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項20】 請求項6に記載の相変化型光学情報記録媒体を製造する方法であって、その記録薄膜との界面を成す表面を含む表層部を成膜する期間の平均の成膜速度を、その前記表層部以外の部分を成膜する期間の平均の成膜速度より小さくして保護層を成膜することを特徴とする相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項21】 保護層の記録薄膜との界面をなす表面から2nmの厚みを有する部分を成膜する期間の平均の成膜速度を、その前記2nmの厚みを有する部分以外の部分を成膜する期間の平均の成膜速度の3分の1以下にして保護層を成膜する請求項20に記載の相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項22】 保護層がZnS、SiO₂及びTa₂O₅から選ばれる少なくとも一つの誘電体物質を含んでなるものである請求項18～21のいずれかに記載の相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項23】 保護層がZnSとSiO₂をモル比(ZnS:SiO₂)8:2の混合比で含んでなるものである請求項22に記載の相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【請求項24】 記録薄膜を構成する相変化材料がSe及びTeから選ばれる少なくとも一つを含有するカルコゲン化合物である請求項19～23のいずれかに記載の相変化型光学情報記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はレーザ光線を用いた情報記録再生装置に用いる相変化型光学情報記録媒体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】信号を記録・再生し、かつ消去することができる光学情報記録媒体として、記録薄膜材料にカルコゲン化合物を用いた相変化型の光ディスクが知られている。かかる相変化型の光ディスクでは、一般に記録薄膜材料が結晶状態にある時を未記録状態とし、レーザ光を照射して記録薄膜材料を熔融・急冷して非晶質状態にすることにより信号の記録がなされる。一方、信号の消去は信号の記録時よりも低パワーのレーザ光を照射することによって記録薄膜を昇温して再度結晶状態に戻すことによりなされる。記録薄膜材料の結晶状態と非晶質状態では屈折率nと消費係数kとからなる複素屈折率が異なり、これによって生じる光学特性(反射率または透過率)の差を利用して信号の再生が行われる。

り、これによって生じる光学特性(反射率または透過率)の差を利用して信号の再生が行われる。

【0003】前記光ディスクの記録薄膜材料としては、例えばTe, In, Sb, Se等を主成分とする非晶質-結晶間で相変化する化合物や異なる2種類の結晶構造の間において可逆的に相変化をおこす物質等が用いられる。また、保護層の材料としては、例えばAl₂O₃、SiO₂、SiO、Ta₂O₅、MoO₃、WO₃、ZnS、ZrO₂、AlN、BN、SiN₄、TiN、ZrN、PbF₂、及びMgF₂等の各種誘電体物質から選ばれる1種または2種以上が使用される。

【0004】前記相変化型光ディスクのような相変化記録媒体を用いた情報記録方式のメリットの1つは記録手段として単一のレーザビームのみを用いて情報信号をオーバーライト(重ね書き)できる点にある。すなわち、レーザ出力を情報信号に応じて記録レベルと消去レベルの2つのレベル間で変調して記録済みの情報トラック上に照射すると、既存の情報信号を消去しつつ新しい信号を記録することができる(これについては例えば特開昭56-145530号公報に詳しく説明されている。)。このようなメリットを生かして、相変化型光ディスクは文書ファイル、画像ファイル、またはデータファイルとして利用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来から前記相変化型光ディスクのような相変化型の光学情報記録媒体における記録・消去の繰り返し特性の向上を図る観点から、記録薄膜及び保護層の膜質を改善する提案が数多くなされている。例えば特開平2-113380号公報には、適度な窒素分圧で成膜した記録薄膜を設けることによって良好なサイクル特性(記録・消去の繰り返し特性)が得られることが開示されている。又、特開平3-232133号公報には、適度な窒素分圧で成膜した保護層を設けることによって良好なサイクル特性(記録・消去の繰り返し特性)が得られることが開示されている。しかしながら、近年、相変化型光学情報記録媒体における記録・消去の繰り返し特性のさらなる向上が強く求められており、前記従来の提案による光学情報記録媒体では満足できるレベルまで記録・消去の繰り返し特性を向上させることができなかった。

【0006】本発明は前記のような課題に鑑みてなされたものであり、記録・消去の繰り返し特性が飛躍的に向上した相変化型光学情報記録媒体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決するために鋭意研究を重ねたところ、相変化型光ディスク等の書き換え可能な相変化型光学情報記録媒体における記録・消去の繰り返しによる再生信号品質の劣化の原因の一つがレーザ照射時の記録薄膜と保護層の界面

で生じる相互拡散であることを突き止め、以下に記す構成からなる本発明の相変化型光学情報記録媒体を想到するに至った。

【0008】すなわち、本発明の第1の相変化型光学情報記録媒体は、基材と、前記基材上に配設された、窒素を構成元素として含有し、レーザ光線の照射前後でその光学特性が可逆的に変化する記録薄膜と、前記記録薄膜の片側の表面または両側の表面に形成された保護層とを備えた相変化型光学情報記録媒体において、前記記録薄膜は、その構成元素のうちの薄膜の厚み方向における濃度変化の割合の最も大きい元素が窒素であり、かつ、その前記保護層との界面を成す表面を含む表層部が実質的に記録薄膜と保護層間の相互拡散を抑制するに必要な高窒素濃度を有するものになっていることを特徴とする。このような構成により、記録薄膜の高窒素濃度を有する表面層が記録薄膜と保護層間の相互拡散を抑制するバリア層として機能し、かかる表面層による相互拡散の抑制作用と記録薄膜に窒素を含有させたことによる記録薄膜自体の膜質向上作用との相乗作用により、記録・消去の繰り返し特性が飛躍的に向上することとなる。また、前記記録薄膜の高窒素濃度の表面層は記録薄膜の成膜工程中に形成できるので、従来の記録薄膜及び保護層とは別にバリア層を設けた構成の相変化型光学情報記録媒体のように、記録薄膜及び保護層の形成工程以外にバリア層の形成工程を別途追加する必要がなく、従って、記録媒体の製造コストを低減することができる。

【0009】前記本発明の第1の相変化型光学情報記録媒体においては、記録薄膜の保護層との界面をなす表面から2nmの厚みを有する部分の平均の窒素濃度が前記2nmの厚みを有する部分以外の部分の平均の窒素濃度の3倍以上であるのが好ましい。このような構成により、記録薄膜の表面層部による記録薄膜と保護層間の相互拡散を抑制する効果が確実に得られることとなる。

【0010】また、本発明の第2の相変化型光学情報記録媒体は、基材と、前記基材上に配設されたレーザ光線の照射前後でその光学特性が可逆的に変化する記録薄膜と、前記記録薄膜の片側の表面または両側の表面に形成された、窒素をその構成元素として含有する保護層とを備えてなる相変化型光学情報記録媒体において、前記保護層は、その構成元素のうちの層の厚み方向における濃度変化の割合の最も大きい元素が窒素であり、かつ、その前記記録薄膜との界面を成す表面を含む表層部が実質的に記録薄膜と保護層間の相互拡散を抑制するに必要な高窒素濃度を有するものになっていることを特徴とする。このような構成により、保護層の高窒素濃度を有する表層部が記録薄膜と保護層間の相互拡散を抑制するバリア層として機能し、かかる表層部による相互拡散の抑制作用と保護層に窒素を含有させたことによる保護層自体の膜質向上作用とが相乗作用により、記録・消去の繰り返し特性が飛躍的に向上することとなる。また、

前記保護層の高窒素濃度の表面層は保護層の成膜工程中に形成できるので、従来の記録薄膜及び保護層とは別にバリア層を設けた構成の相変化型光学情報記録媒体のように、記録薄膜及び保護層の形成工程以外にバリア層の形成工程を別途追加する必要がなく、従って、記録媒体の製造コストを低減することができる。

【0011】前記本発明の第2の相変化型光学情報記録媒体においては、保護層の記録薄膜との界面をなす表面から2nmの厚みを有する部分の平均の窒素濃度が前記2nmの厚みを有する部分以外の部分の平均の窒素濃度の3倍以上であるのが好ましい。このような構成により、保護層の表面層部による記録薄膜と保護層間の相互拡散を抑制する効果が確実に得られることとなる。

【0012】本発明の第1の相変化型光学情報記録媒体の製造方法は、前記した本発明の第1の相変化型光学情報記録媒体を製造する方法であって、その保護層との界面を成す表面を含む表層部を成膜する期間の成膜雰囲気ガス中の窒素ガス(N₂)濃度を、その前記表層部以外の部分を成膜する期間の成膜雰囲気ガス中の平均の窒素ガス(N₂)濃度よりも大きくして記録薄膜を成膜することを特徴とする。このような構成により、前記した本発明の第1の相変化型光学情報記録媒体を合理的かつ安定に製造することができる。

【0013】また、本発明の第2の相変化型光学情報記録媒体の製造方法は、前記した本発明の第1の相変化型光学情報記録媒体を製造する方法であって、その保護層との界面を成す表面を含む表層部を成膜する期間の平均の成膜速度を、その前記表面層部以外の部分を成膜する期間の平均の成膜速度よりも小さくして記録薄膜を成膜することを特徴とする。このような構成により、前記した本発明の第1の相変化型光学情報記録媒体を合理的かつ安定に製造することができる。

【0014】また、本発明の第3の相変化型光学情報記録媒体の製造方法は、前記した本発明の第2の相変化型光学情報記録媒体を製造する方法であって、その記録薄膜との界面を成す表面を含む表層部を成膜する期間の成膜雰囲気ガス中の平均の窒素ガス(N₂)濃度を、その前記表層部以外の部分を成膜する期間の成膜雰囲気ガス中の平均の窒素ガス(N₂)濃度よりも大きくして保護層を成膜することを特徴とする。このような構成により、前記した本発明の第2の相変化型光学情報記録媒体を合理的かつ安定に製造することができる。

【0015】また、本発明の第4の相変化型光学情報記録媒体の製造方法は、前記した本発明の第2の相変化型光学情報記録媒体を製造する方法であって、その記録薄膜との界面を成す表面を含む表層部を成膜する期間の平均の成膜速度を、その前記表層部以外の部分を成膜する期間の平均の成膜速度よりも小さくして保護層を成膜することを特徴とする。このような構成により、前記した本発明の第2の相変化型光学情報記録媒体を合理的かつ安

定に製造することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】図1は本発明の相変化型光学情報記録媒体の一具体例の構成を示した断面図であり、図において、1は基材、2、4は保護層、3は記録薄膜、3a、3bは記録薄膜3の表面層部、5は反射層、6は接着層、7は保護基板、8は記録・消去及び再生を行うためのレーザ光である。

【0017】基材1は表面が平滑面からなる板状体またはフィルム状体であって、PMMA（ポリメチルメタアクリレート）、ポリカーボネート等の樹脂やガラスなどの透明性の材料で構成されている。光ディスクの場合、基材8は板状であってその表面1aはレーザ光を導くためのスパイラル状又は同心円状のトラックによって覆われる。基材1が板状体である場合その厚みは特に限定されるものではないが、0.6～1.2mmにするのが一般的である。

【0018】記録薄膜3はレーザ光の照射熱により結晶状態から非晶質状態へまたは非晶質状態から結晶状態へと可逆的に相変化するそれ自体公知の相変化材料と窒素原子を含有して構成される。相変化材料としては一般にTe、Se等のカルコゲン（酸素族元素）を主成分として含むカルコゲン化合物やInを主成分として含む含む化合物が使用される。これらカルコゲン化合物やInを含む化合物の具体例としては例えばTe-Sb-Ge、Te-Ge、Te-Ge-Sn、Te-Ge-Sn-Au、Sb-Te、Sb-Se-Te、In-Te、In-Se、In-Se-Tl、In-Sb、In-Sb-Se、In-Se-Te等が挙げられる。記録薄膜3の厚みは特に限定されるものではないが5～50nmにするのが一般的である。かかる記録薄膜3ではその下面

（保護層2に接する表面）を含む所定厚みの表層部3a及びその上面（保護層4に接する表面）を含む所定厚みの表層部3bの少なくとも一方における平均の窒素

(N)濃度（単位体積当たりの窒素原子の含有量）が、記録薄膜3の表層部3a（表層部3b）以外の他の部分におけるそれよりも大きくなっている。記録薄膜3の表層部3a（表層部3b）以外の他の部分における平均の窒素濃度は、特に限定されるものではないが0.1～30atomic%にする場合が多い。表層部3a（表層部3b）の平均の窒素濃度及び厚みは、記録薄膜3の構成材料及び厚み、保護層2（保護層4）の構成材料及び厚み等を考慮して適宜決定されるが、後述の実施例からも明らかのように、表層部3a（表層部3b）の厚みは、1nm以上にするのが好ましく、例えば2nmにした時にかかる表層部3a（表層部3b）の平均の窒素濃度を記録薄膜3の表層部3a（表層部3b）以外の他の部分の平均の窒素濃度の3倍以上にすると、記録薄膜と保護層間の相互拡散を抑制するバリア機能が確実に発現する。

【0019】保護層2、4は、物理的、化学的に安定で

記録薄膜3を構成する相変化材料の融点よりもその融点及び軟化温度が高く、かつ相変化材料と相固溶しない材料からなる。かかる材料としては例えばAl₂O₃、SiO₂、Ta₂O₅、MoO₃、WO₃、ZnS、ZrO₂、AlN、BN、SiN、TiN、ZrN、PbF₂、MgF₂等の各種誘電体物質が挙げられ、これらから選ばれる1種または2種以上が使用される。保護層2、4の厚みは特に限定されるものではないが10～200nmにするのが一般的である。なお、かかる保護層2、4は必ずしも誘電性及び透明性を有する必要はなく、例えば可視光線及び赤外線に対して光吸収性をもつZnTe等で形成してもよい。また、保護層2と保護層4はいずれか一方だけを設けても良い。また、保護層2と保護層4の両方を設ける場合、これらと同じ材料で形成しても異なる材料で形成してもよいが、異なる材料で形成した場合、熱的及び光学的なディスク設計の自由度が大きくなる利点がある。

【0020】反射層5はAu、Al、Ag、Ni、Fe、Cr等の金属元素やこれらの合金からなる。なお、反射層5は記録薄膜への光吸収効率を高める働きをする層であって、必須の層ではない。反射層5の厚みは特に限定されるものではないが10～200nmにするのが一般的である。

【0021】保護基板7は樹脂をスピンコートしたり、基材1として用いられた樹脂またはガラス製の板状体またはフィルム状体、または金属製の板状体またはフィルム状体を接着剤6を用いて貼り合わせるることによって形成する。

【0022】記録薄膜3及び保護層2、4はスパッタリング法、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法、レーザスパッタリング法等のそれ自体公知の真空中での薄膜作製技術を用いて形成されるが、スパッタリング法によって形成するのが最も一般的である。

【0023】なお、かかる図1の記録媒体は記録薄膜が一層の記録媒体であるが、本発明では図1の記録媒体を2組用い、互いの保護基板7または反射層5（この場合、保護基板7を設けていない。）を内側にして接着剤で貼り合わせることにより、両面から記録・消去及び再生が可能な構造の記録媒体としてもよい。

【0024】また、図1の記録媒体は記録薄膜3が窒素を含有するものであるが、本発明においては、図2に示すように、保護層2及び保護層4のうちの少なくとも一方を窒素を含有するものにし、その記録薄膜3に接している表面を含む表層部2a（表層部4a）の平均の窒素濃度を前記表層部2a（表層部4a）以外の他の部分のそれよりも大きくするようにしてもよい。この場合、保護層2（保護層4）の表層部2a（表層部4a）以外の他の部分、すなわち、中央部分における平均の窒素濃度は特に限定されるものではないが、0.1～30atomic%にする場合が多い。表層部2a（表層部4a）の平均

の窒素濃度及び厚みは、記録薄膜3の構成材料及び厚み、保護層2、4の構成材料及び厚み等を考慮して適宜決定されるが、後述の実施例からも明らかなように、表層部2a(表層部4a)の厚みは1nm以上にするのが好ましく、例えば2nmにした時にかかる表層部2a

(表層部4a)の平均の窒素濃度を保護層2、4の表層部2a(表層部4a)以外の他の部分の平均の窒素濃度の3倍以上にすると、記録薄膜と保護層間の相互拡散を抑制するバリア機能が確実に発現する。

【0025】以上のように、本発明の相変化型光学情報記録媒体では、記録薄膜3または保護層2(4)に窒素を含有させ、記録薄膜3または保護層2(4)のこれら両者間の界面となる表面を含む表層部の平均の窒素濃度を、これらの当該表層部以外の部分の平均の窒素濃度よりも大きくすることにより、当該表層部を記録薄膜3と保護層2(4)間で生ずる相互拡散を実質的に抑制するバリア層として機能するものにしている。

【0026】かかる本発明の相変化型光学情報記録媒体は以下に記す第1または第2の製法により合理的かつ安定に製造することができる。すなわち、前記第1の方法は記録薄膜3または保護層2(4)の成膜工程で成膜雰囲気ガス中の窒素濃度を大きくすると膜中に取り込まれる窒素量が増加することから、記録薄膜3または保護層2(4)の成膜工程における成膜開始後の一定期間または成膜終了前の一定期間における成膜雰囲気ガス中の平均の窒素濃度を他の期間における成膜雰囲気ガス中の平均の窒素濃度よりも大きくする方法である。また、前記第2の方法は記録薄膜3または保護層2(4)の成膜工程で成膜速度を小さくすると膜中に取り込まれる窒素量が増加することから、記録薄膜3または保護層2(4)の成膜工程における成膜開始後の一定期間または成膜終了前の一定期間における平均の成膜速度を他の期間における平均の成膜速度より小さくする方法である。

【0027】前記第1の方法により記録薄膜3に実質的なバリア層となる表層部3a(3b)を形成する場合、表層部3a(3b)のバリア機能をより優れたものにするためには(表層部3a(3b)が安定したバリア機能を発揮するようにするためには、記録薄膜3の成膜工程における記録薄膜3の表層部3a(3b)を成膜する期間、すなわち、工程開始直後の一定期間または工程終了直前の一定期間における成膜雰囲気ガス中の平均の窒素ガス(N₂)濃度を他の期間における成膜雰囲気ガス中の平均の窒素ガス(N₂)濃度の3倍以上の濃度にするのが好ましい。一方、前記第1の方法により保護層2、4にバリア層となる表層部2a(4a)を形成する場合は、表層部2a(4a)のバリア機能をより優れたものにするためには(表層部2a(4a)が安定したバリア機能を発揮するようにするためには、保護層2、4の成膜工程における保護層2、4の表層部2a(4a)を成膜する期間、すなわち、工程開始後の一定期間または工

程終了前の一定期間における成膜雰囲気ガス中の平均の窒素濃度を他の期間における成膜雰囲気ガス中の平均の窒素ガス(N₂)濃度の3倍以上の濃度にするのが好ましい。

【0028】また、前記第2の方法により記録薄膜3にバリア層となる表層部3a(3b)を形成する場合、表層部3a(3b)のバリア機能をより優れたものにするためには(表層部3a(3b)が安定したバリア機能を発揮するようにするためには、記録薄膜3の成膜工程における記録薄膜3の表層部3a(3b)を成膜する期間、すなわち、工程開始後の一定期間または工程終了前の一定期間における平均の成膜速度を他の期間における平均の成膜速度の3分の1以下にするのが好ましい。一方、前記第2の方法により保護層2(4)にバリア層となる表層部2a(4a)を形成する場合、表層部2a(4a)のバリア機能をより優れたものにするためには(表層部2a(4a)が安定したバリア機能を発揮するようにするためには、保護層2(4)の成膜工程における保護層2(4)の表層部2a(4a)を成膜する期間、すなわち、工程開始後の一定期間または工程終了前の一定期間における平均の成膜速度を他の期間における平均の成膜速度の3分の1以下にするのが好ましい。

【0029】

【実施例】

(実施例1) 図1の層構成からなる相変化型光ディスクについて記録層に高窒素濃度の表層部を設けたことによる繰り返し記録特性の向上効果を調べた。

【0030】光ディスクの基本的な構成は以下の通りにした。基板は厚み1.2mmのガラス基板にし、記録薄膜を構成する相変化材料はGe、Sb、Te、とした。このGe、Sb、Teは従来から記録・消去特性及び繰り返し特性に優れた光学情報記録媒体の記録薄膜の構成材料として知られているものである(特開昭62-209742号公報)。記録薄膜の膜厚は25nmにした。記録薄膜をZnSとSiO₂をモル比(ZnS:SiO₂)8:2の混合比で含んでなる保護層で挟んだ。基板側の保護層の膜厚を100nm、保護基板側の保護層(記録薄膜の上面に設けた保護層)の膜厚を30nmにした。反射層は金(Au)で形成し、膜厚は20nmとした。

【0031】各層の形成はマグネトロンスパッタリング法により行い、記録薄膜以外の層の成膜工程では成膜雰囲気ガスをArガスにのみし、圧力3mTorrとした。一方、記録薄膜の成膜工程では成膜雰囲気ガスをArガスとN₂ガスの混合ガスにし、Arガスの分圧を3mTorrに固定し、N₂ガスの分圧を複数の異なる値に変化させた。成膜パワーはいずれの層の形成工程においても100Wにした。スパッターターゲットの直径はいずれの層の形成工程においても100mmにし、スパッターターゲットと基板との距離は150mmにした。

【0032】図3は各層の成膜工程で使用したマグネトロンスパッタリング装置の構成を示した模式図である。真空チャンバー9内には陰極としたスパッターターゲット10と基板ホルダー11が対向する位置に配置されている。スパッターターゲット10としては保護層用、記録薄膜用、反射層用の異なる3種類のスパッターターゲットが用意され、各層毎に個別にスパッタ成膜できるようになっている。チャンバー9内は排気系12によって排気されると同時にガス導入管13、14によって所望の成膜雰囲気ガスが導入される。成膜時のガス圧はガス導入管13、14の取り付けられたマスフローコントローラー15、16によって制御される。成膜はイオン化した導入ガスを陰極のスパッターターゲットに衝突させることによって行われる。

【0033】図4は作製された光ディスクの記録・消去の繰り返し試験に用いた評価装置の構成を模式的に示した図である。図において、30はレーザ照射源、31は対物レンズ、32、32はフォトディテクター、34はモータ、35は光ディスクである。かかる評価装置を用いて、モータ34により、レーザビーム（波長：780nm）と光ディスク35の相対速度が14m/secとなるようにディスクを回転させ、最短マーク周期1.1μmでランダムデータを2-7変調マークポジション記録によりオーバーライト（重ね書き）し、繰り返し記録回数に伴うBER（Bit Error Rate）の変化を測定した。ここでの繰り返し記録を行なうレーザパワーは以下のようにして決定した。すなわち、オーバーライト記録は、図5に示すようにピークパワーとバイアスパワーの2値のパワーのレーザを記録媒体に照射して行われる。ここでピークパワー、バイアスパワーを0.2mWきざみで変化させてBER変化を測定し、100回繰り返し後のBER値が 1×10^{-5} 以下となる記録・消去パワーのうち最小のパワーを下限パワーにした。繰り返し記録特性は下限パワーの15%増しの記録・消去パワーで繰り返し記録を行ない、BERが 1×10^{-5} よりも大きくなった時の繰り返し回数を測定することにより評価した。

【0034】表1はその成膜工程において工程開始から工程終了までの成膜雰囲気ガス中の窒素（N₂）分圧を一定にして成膜した記録薄膜を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し回数を示している。

【0035】

【表1】

記録薄膜の成膜時のN ₂ 分圧	下限パワーの15%増パワーでの繰り返し回数
すべて0mTorr（Arのみ）	10万回
すべて25μTorr	15万回
すべて50μTorr	20万回
すべて75μTorr	20万回
すべて0.1mTorr	14万回
すべて0.2mTorr	10万回

【0036】表1から、成膜工程の工程開始から工程終了までの成膜雰囲気ガス中のN₂分圧を一定にして成膜した記録薄膜を用いて光ディスクを構成する場合、記録薄膜の成膜工程における成膜雰囲気ガスには光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を優れたものにする好ましいN₂分圧が存在し、ここではそれが50μTorrであることが分かる。このような適度なN₂分圧で成膜した記録薄膜を用いた光ディスクが良好なサイクル特性を示すことは例えば特開平2-113380号公報に開示されている。ただし、好ましいN₂分圧は成膜条件（使用する成膜装置）に強く依存し、前記とは異なる成膜条件（成膜装置）では異なる値を示すことがある。

【0037】下記表2のA欄は、その成膜工程における工程開始から厚み2nmの膜（最初の2nmの膜）が成長するまでの期間の成膜雰囲気ガス中のN₂分圧を種々変更し、かかる期間以降の成膜雰囲気ガス中のN₂分圧を前記表1に示した実験結果から得られた好ましいN₂分圧（50μTorr）に設定して成膜した記録薄膜を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し回数を示している。この表2のA段から、その成膜工程の開始時の所定厚みの膜が成長する期間の成膜雰囲気ガス中のN₂分圧をかかる所定期間の後における成膜雰囲気ガス中のそれよりも大きくして成膜した記録薄膜を用いた光ディスクでは、表1に示した光ディスクよりも更に記録・消去の繰り返し特性が向上することが分かる。

【0038】下記の表2のB欄は、その成膜工程において工程開始から厚み2～5nmの膜（最初の2nmの膜）が成長するまでの期間の成膜雰囲気ガス中のN₂分圧を前記表2のA欄に示した実験結果により得られた好ましいN₂分圧（0.7mTorr）に設定し、かかる期間以降における成膜雰囲気ガス中のN₂分圧を50μTorrに設定して成膜した記録薄膜を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し回数を示している。この表2のB欄から、記録薄膜の成膜工程開始時の成膜雰囲気ガス中のN₂分圧を高めて成膜した部分の厚みが大き過ぎると（N₂分圧を高めて成膜した部分の厚みが3nmより大きくなると）光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が逆に低下することが分かる。

【0039】下記の表2のC欄は、その成膜工程において工程終了前の最後の2nmの厚みの膜が成長する期間

の成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧を種々変更し、工程開始からかかる期間までの成膜雰囲気ガス中の N_2 分圧は前記表1に示した実験結果により得られた好ましい N_2 分圧(50 μ Torr)にして成膜した記録薄膜を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し回数を示している。この表2のC欄から、その成膜工程の工程終了前の所定厚みの膜が成長する期間の成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧を工程開始からかかる期間までの成膜雰囲気ガス中のそれよりも大きくして成膜した記録薄膜を用いた場合は、表1に示した光ディスクよりも更に光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が向上することが分かる。

【0040】下記の表2のD欄は、その成膜工程において工程終了前の最後の2～5nmの厚みの膜が成長する

期間の成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧を前記表2のC欄に示した実験結果により得られた好ましい N_2 分圧

(0.7mTorr)に設定し、工程開始からかかる期間までの成膜雰囲気ガス中の N_2 分圧を50 μ Torrに設定して成膜した記録薄膜を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し回数を示している。この表2のD欄から、記録薄膜の成膜工程終了前の成膜雰囲気ガス中の N_2 分圧を高めて成膜した部分の厚みが大き過ぎると(N_2 分圧を高めて成膜した部分の厚みが3nmより大きくなると)光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が逆に低下することが分かる。

【0041】

【表2】

記録薄膜の成膜時の N_2 分圧		下限パワーの15%増し パワーでの繰り返し回数
A	最初の2nmは0 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	17万回
	最初の2nmは50 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	20万回
	最初の2nmは0.1 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	20万回
	最初の2nmは0.2 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	27万回
	最初の2nmは0.5 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	32万回
	最初の2nmは0.7 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	40万回
	最初の2nmは1.0 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	38万回
	最初の2nmは0.7 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	40万回
B	最初の3nmは0.7 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	31万回
	最初の4nmは0.7 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	18万回
	最初の5nmは0.7 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	10万回
	最後の2nmは0 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	16万回
C	最後の2nmは50 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	20万回
	最後の2nmは0.1 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	21万回
	最後の2nmは0.2 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	26万回
	最後の2nmは0.5 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	30万回
	最後の2nmは0.7 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	37万回
	最後の2nmは1.0 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	37万回
	最後の2nmは0.7 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	37万回
	最後の3nmは0.7 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	23万回
D	最後の4nmは0.7 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	15万回
	最後の5nmは0.7 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	10万回
	最後の5nmは0.7 μ Torr、それ以外は50 μ Torr	10万回

【0042】以上の表1及び表2の結果から、記録・消去の繰り返し特性の向上が記録薄膜への窒素の導入による記録薄膜自体の膜質の向上によるものだけでなく、記録薄膜の成膜工程の開始時及び終了時に成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧を高めて形成した保護層との界面を成す表層部の特性に起因していることが分かった。

【0043】そこで、光ディスクの記録薄膜の膜厚方向における元素組成比をオージェ電子分光法(AES)によって調べたところ、記録・消去の繰り返し特性の特に優れた光ディスク(記録・消去の繰り返し回数が21万回以上)はその記録薄膜の保護層との界面となる表面を含む表層部が窒素リッチな状態になっており、かかる窒素リッチな表層部は記録薄膜の膜厚方向の中央部に比べて少なくとも3倍以上の窒素濃度を有していた。

【0044】以上の結果から、窒素を含有する記録薄膜の保護層との界面となる表面を含む表層部の窒素濃度を記録薄膜の中央部の窒素濃度よりも大きい濃度にするこにより、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を大幅に向上させることができること(特に、記録薄膜の中央部の窒素濃度の3倍以上大きい濃度にするこにより、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を確実に大幅に向上させることができること)が分かった。また、窒素濃度を高めた表層部の厚さは3nm以下、好ましくは2～3nmにする必要があることが分かった。なお、前記表1、2には記載していないが、窒素濃度を高めた表層部の厚みを1nm未満にした場合、記録・消去の繰り返し特性の向上効果は小さかった。

【0045】次に、前記記録薄膜の表層部の窒素濃度の

高濃度化による記録・消去の繰り返し特性の向上効果が、記録薄膜の基準の窒素濃度（表層部以外の部分の窒素濃度）に関係なく一般的に得られるかを確認するため、表層部（成膜開始からの 2 nm の厚み部分）以外の部分の成膜期間における成膜雰囲気ガス中の平均の N_2 分圧を種々変更したそれぞれの成膜工程において、表層部の成膜期間における成膜雰囲気ガス中の平均の N_2 分圧（表層部の成膜期間における平均の N_2 分圧／表層部以外の部分の成膜期間における平均の N_2 分圧）を変更して記録薄膜を形成し、各記録薄膜を有する光ディスク 10 の記録・消去の繰り返し回数を測定した。

界面 2 nm 以外の記録薄膜を成膜する際の雰囲気ガス中の平均 N_2 分圧	(基板側 2 nm の記録薄膜を成膜する際の雰囲気ガス中の平均 N_2 分圧) + (界面 2 nm 以外の記録薄膜を成膜する際の雰囲気ガス中の平均 N_2 分圧)					(基板と反対側の 2 nm の記録薄膜を成膜する際の雰囲気ガス中の平均 N_2 分圧) + (界面 2 nm 以外の記録薄膜を成膜する際の雰囲気ガス中の平均 N_2 分圧)				
	1	2	3	5	10	1	2	3	5	10
1 μ Torr	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
10 μ Torr	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
20 μ Torr	Δ	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	Δ	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
50 μ Torr	Δ	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	Δ	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
100 μ Torr	Δ	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	Δ	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc

ただし、表注の \bigcirc : バリア層を設けなかった場合に比べて

サイクル数が 3 割以上向上した場合

Δ : バリア層を設けなかった場合に比べて

サイクル数の向上が 3 割未満の場合

【0048】また、以上の実験は相変化材料が Ge_2Sb_2Te からなる記録薄膜についての実験であったが、 Ge, Sb, Te 、化合物における組成比を変更して前記と同様の実験を行ったところ、組成比が $0.10 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.10 \leq y$ 、 $0.45 \leq z \leq 0.65$ 、 $x+y+z=1$ を満たす、すなわち、図 6 の A (35, 10, 55)、B (35, 20, 45)、C (10, 45, 45)、D (10, 25, 65)、E (25, 10, 65) で囲まれた範囲にあるその結晶化感度及び非晶質化感度がともに良好になる組成の時（単一ビームによる重ね書きを考慮して、結晶化に必要な加熱時間が 100 nsec 以下にした時）に、前記と同様の光ディスクの記録・消去の繰り返し特性の飛躍的な向上効果が認められた。

【0049】また、光ディスクにおける各層の膜厚を 0 nm より大きく 100 nm までの間で変化させても、記録薄膜の成膜工程における成膜開始後の所定厚みの膜が成長する期間及び成膜終了前の所定厚みの膜が成長する期間の少なくとも一方における窒素分圧を高めて記録薄膜の表層部の窒素濃度を高めると、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性の向上効果が得られることが認められた。また、反射層を持たない光ディスクにおいても同

【0046】下記の表 3 がその結果であり、かかる測定結果から、表層部の成膜期間における平均の N_2 分圧を表層部以外の部分の成膜期間における平均の N_2 分圧の 10 倍以上にすると、表層部以外の部分の成膜期間における平均の N_2 分圧が異なっても、すなわち、表層部以外の部分の平均の窒素濃度が異なっても、顕著な記録・消去の繰り返し特性の向上効果が得られることが分かった。

【0047】

【表 3】

様の結果が得られた。

【0050】なお、記録薄膜の成膜工程において従来と異なった操作を行っているのは、成膜雰囲気ガス中の窒素 (N_2) 分圧の制御だけなので、当然、窒素以外の元素の膜厚方向の濃度変化の割合（膜厚方向での最大濃度と最少濃度の比）は窒素の膜厚方向の濃度変化の割合よりも小さくなることが予想される。この予想が正しいことは AES 分析によって確かめられた。

【0051】（実施例 2）前記実施例 1 では記録薄膜の成膜工程開始時の所定厚みの膜が成長する期間における成膜雰囲気ガス中の N_2 分圧をかかるとの後に成膜雰囲気ガス中のそれよりも大きくする、または成膜工程終了前の最後の所定厚みの膜が成長する期間における成膜雰囲気ガス中の N_2 分圧を成膜工程開始からかかる期間までの成膜雰囲気ガス中のそれよりも大きくすることによって記録薄膜における保護層との界面をなす表層部の窒素濃度を他の部分のそれより大きくし、この窒素濃度を増大させた表層部によって光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が向上することを説明した。本実施例 2 は記録薄膜の成膜工程の工程開始時の所定厚みの膜が成長する期間における成膜速度をかかるとの所定期間後の成膜速度よりも小さくする、または、記録薄膜の成膜工

程の工程終了前の最後の所定厚みの膜が成長する期間における成膜速度を成膜工程開始からかかる期間までの成膜速度よりも小さくすることによって記録薄膜の保護層との界面となる表層部の窒素濃度を他の部分のそれより大きくし、これによって光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を向上させるものである。

【0052】 先ず、図3の装置を用いて図1の層構成からなる相変化型光ディスクを作製した。基板は厚み1.2mmのガラス基板にし、記録薄膜を構成する相変化材料は $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ とした。保護層は ZnS と SiO_2 をモル比($\text{ZnS}:\text{SiO}_2$) 8:2で含んでなるものとした。反射層は Au からなるものとした。各層の膜厚は、基板側の保護層から順に100nm(保護層2)、25nm(記録薄膜3)、30nm(保護層4)、20nm(反射層5)にした。ここで、記録薄膜以外の層を成膜する際の成膜雰囲気は圧力3mTorrの Ar ガスのみにし、成膜パワーを100Wにした。一方、記録薄膜を成膜する際の成膜雰囲気は Ar ガスと N_2

、ガスの混合ガスにし(Ar ガスの分圧が3mTorr、 N_2 ガスの分圧が50 μTorr)、成膜パワーを種々変更した。このようにして作製した種々の光ディスクのそれぞれについて記録・消去の繰り返し試験を行った。ここで、レーザービーム(波長:780nm)とディスクの相対速度は14m/secとし、最短マーク周期1.1 μm でランダムデータを2-7変調マークポジション記録をオーバーライトし、繰り返し記録回数に伴うBERの変化を測定した。まず、ピークパワーとバイASPパワーを独立に0.2mWきざみで変化させてBER変化を測定し、100回繰り返し後のBER値が 1×10^{-4} 以下となる記録・消去パワーのうち最小のパワーを下限パワーとした。繰り返し記録は、下限パワーの15%増しの記録・消去パワーで繰り返し記録を行ない、BERが 1×10^{-4} よりも大きくなった時の繰り返し回数を測定した。表4がその結果である。

【0053】

【表4】

記録薄膜の成膜時の成膜パワー		下限パワーの15%増し パワーでの繰り返し回数
A	すべて 30W	10万回
	すべて 50W	13万回
	すべて 75W	17万回
	すべて100W	20万回
	すべて150W	22万回
	すべて200W	22万回
	すべて300W	20万回
B	最初の2nmは30W、それ以外は150W	37万回
	最初の2nmは50W、それ以外は150W	32万回
	最初の2nmは75W、それ以外は150W	20万回
	最初の2nmは100W、それ以外は150W	22万回
	最初の2nmは150W、それ以外は150W	22万回
	最初の2nmは200W、それ以外は150W	20万回
	最初の2nmは300W、それ以外は150W	17万回
C	最後の2nmは 30W、それ以外は150W	34万回
	最後の2nmは 50W、それ以外は150W	29万回
	最後の2nmは 75W、それ以外は150W	24万回
	最後の2nmは100W、それ以外は150W	22万回
	最後の2nmは150W、それ以外は150W	22万回
	最後の2nmは200W、それ以外は150W	20万回
	最後の2nmは300W、それ以外は150W	15万回

【0054】 表4のA欄は、成膜工程の工程開始から工程終了までの成膜パワーを一定にして成膜した記録薄膜を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し回数を示している。この表4のA欄から、記録薄膜全体を同一の成膜パワーで成膜する場合、成膜パワーを150W前後にして記録薄膜を成膜すると、かかる記録薄膜を備えた光ディスクは優れた記録・消去の繰り返し特性が得られることがわかる。

【0055】 表4のB欄は、記録薄膜の成膜工程における成膜開始後2nmの厚みの膜が成長する期間の成膜パ

ワーを種々変更し、前記2nmの厚みの膜が成長する期間後の成膜パワーは前記表4のA欄に示した実験結果により得られた好ましい成膜パワー(150W前後)に設定して成膜した記録薄膜を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し回数を示している。この表4のB欄から、記録薄膜の成膜工程の工程開始から2nmの厚みの膜が成長する期間の成膜パワーを他の残りの期間のそれよりも下げた場合に、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が向上し、逆に上げた場合に光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が劣化する傾向を示し、特に、成膜工程

の工程開始から 2 nm の厚みの膜が成長する期間の成膜パワー他の残りの期間のその 1/3 以下に下げた時に光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が飛躍的に向上することがわかる。

【0056】表 4 の C 欄は、記録薄膜の成膜工程における成膜終了前の最後の 2 nm の厚みの膜が成長する期間の成膜パワーを種々変更し、工程開始から前記期間まで成膜パワーを前記表 4 の A 欄に示し実験結果により得られた好ましい成膜パワー（150W 前後）に設定して成膜した記録薄膜を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し回数を示している。この表 4 の C 欄から、記録薄膜の成膜工程の工程終了前の最後の 2 nm の厚みの膜が成長する期間の成膜パワーを他の残りの期間のそれよりも下げた場合に、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が向上し、逆に上げた場合に光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が劣化する傾向を示し、特に、成膜工程の工程終了前の最後の 2 nm の厚みの膜が成長する期間の成膜パワーを他の残りの期間のその 1/3 以下に下げた時に光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が飛躍的に向上することがわかる。

【0057】記録薄膜の成膜パワーと成膜速度は成膜パワーが 30~300W の範囲では比例する。従って、言い換えれば、表 4 の B 欄及び C 欄から、記録薄膜の成膜開始からの一定期間または成膜終了前の一定期間において成膜速度を下げた場合に光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が向上すること、特に、記録薄膜の成膜開始からの一定期間または成膜終了前の一定期間における成膜速度を、他の残りの期間の成膜速度の 1/3 以下に下げた時に光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が飛躍的に向上することが分かる。

【0058】一般に窒素雰囲気下において成膜速度が遅い時には形成される膜中への窒素の取り込み量が増え、逆に成膜速度が速い時には形成される膜中への窒素の取り込み量が減る。従って、以上の結果から、記録薄膜の成膜工程における成膜パワーを制御して記録薄膜の保護層との界面となる表面を含む表層部の窒素濃度を他の部分のそれより大きくすることにより、前記実施例 1 と同様に、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が改善されることが分かった。そこで、光ディスクの記録薄膜の膜厚方向における元素組成比を AES によって調べたところ、記録・消去の繰り返し特性の特に優れた光ディスク（記録・消去の繰り返し回数が 24 万回よりも大きい）はその記録薄膜の保護層との界面を成す表面を含む表層部が窒素リッチな状態になっており、かかる窒素リッチな表層部は記録薄膜の膜厚方向の中央部に比べて少なくとも 3 倍以上の窒素濃度を有していることがわかった。

【0059】次に、記録薄膜の成膜工程の工程開始から成膜パワーを高める期間、または成膜工程の工程終了前の成膜パワーを高める期間を変えて、窒素濃度を高めた

表層部の厚みを変える実験を行ったところ、窒素濃度を高めた表層部の厚さは前記実施例 1 と同様に、3 nm 以下、好ましくは 2~3 nm にする必要があることが分かった。また、窒素濃度を高めた表層部の厚みを 1 nm 未満にした場合、記録・消去の繰り返し特性の向上効果は小さかった。

【0060】次に、前記実験により確認した記録薄膜の表層部の窒素濃度の高濃度化による記録・消去の繰り返し特性の向上効果が、記録薄膜の基準の窒素濃度（表層部以外の部分の窒素濃度）に関係なく一般的に得られるかを確認するため、表層部（成膜開始からの 2 nm の厚み部分）以外の部分の成膜期間における成膜パワーを種々変更したそれぞれの成膜工程において、表層部の成膜期間における成膜パワー（表層部の成膜期間における成膜パワー/表層部以外の部分の成膜期間における成膜パワー）を変更して記録薄膜を形成し、各記録薄膜を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し回数を測定する実験を行った。その結果、記録薄膜の表層部の成膜期間における平均の成膜パワーを表層部以外の部分の成膜期間における平均の成膜パワーの 3 分の 1 以下にすると、表層部以外の部分の成膜期間における平均の成膜パワーが異なっても、すなわち、表層部以外の部分に含まれる窒素濃度が異なっても、顕著な記録・消去の繰り返し特性の向上改善の得られることが分かった。

【0061】以上の実験は相変化材料が $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{T}_e$ からなる記録薄膜についての実験であったが、 Ge 、 Sb 、 T_e 、化合物における組成比を変更して前記と同様の実験を行ったところ、組成比が $0.10 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.10 \leq y$ 、 $0.45 \leq z \leq 0.65$ 、 $x+y+z=1$ を満たす、すなわち、図 6 の A、B、C、D、E で囲まれた範囲にあるその結晶化感度及び非晶質化感度がともに良好になる組成の時（単一ビームによる重ね書きを考慮して、結晶化に必要な加熱時間が 100 nsec 以下にした時）に、前記と同様の光ディスクの記録・消去の繰り返し特性の飛躍的な向上効果が認められた。

【0062】また、光ディスクにおける各層の膜厚を 0 nm より大きく 100 nm までの間で変化させても、記録薄膜の成膜工程における成膜開始後の所定厚みの膜が成長する期間の成膜パワーを下げて記録薄膜の表層部の窒素濃度を高めることによって光ディスクの記録・消去の繰り返し特性の向上効果が得られることが認められた。また、反射層を持たない光ディスクにおいても同様の結果が得られた。

【0063】なお、記録薄膜の成膜工程中の成膜パワー（成膜速度）の制御による膜中の窒素濃度の変化の割合は、成膜装置の排気能力等や、種々の成膜条件を変化させた場合にも同様の傾向を示した。また、記録薄膜の成膜工程において従来と異なった操作を行っているのは、成膜パワーの制御だけなので、当然、窒素以外の元素の膜厚方向の濃度変化の割合（膜厚方向での最大濃度と最

少濃度の比)は窒素の膜厚方向の濃度変化の割合よりも小さくなることが予想される。この予想が正しいことはAES分析によって確かめられた。

【0064】(実施例3)前記実施例1及び2では記録薄膜の保護層との界面をなす表面を含む表層部の窒素濃度を他の部分のそれより大きくし、この窒素濃度を増大させた表層部によって光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が向上することを説明した。本実施例3は保護層の記録薄膜との界面をなす表面を含む表層部の窒素濃度を他の部分のそれより大きくして、この窒素濃度を増大させた表層部によって光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を向上させるものである。

【0065】本実施例の保護層の表層部の窒素濃度を増大させる方法は前記実施例1のそれと基本的に同じであり、保護層の成膜雰囲気中の窒素(N_2)分圧の制御によって行った。

【0066】先ず、図3の装置を用いて図1の層構成からなる相変化型光ディスクを作製した。ここで各層の厚み及び材質は前記実施例1のそれと基本的に同じにし、保護層以外の層を成膜する際の成膜雰囲気は圧力3mTorrのArガスのみにし、成膜パワーを100Wにした。一方、保護層を成膜する際の成膜パワーは100Wにし、成膜雰囲気をArガスと N_2 ガスの混合ガスにし、Arガスの分圧を3mTorrにし、 N_2 ガスの分圧を種々変更した。

【0067】作製した種々の光ディスクのそれぞれについて記録・消去の繰り返し試験を行った。ここで、レーザビーム(波長:780nm)とディスクの相対速度は14m/secとし、最短マーク周期1.1 μ mでランダムデータを2-7変調マークポジション記録をオーバーライトし、繰り返し記録回数に伴うBERの変化を測定した。まず、ピークパワーとバイアスパワーを独立に0.2mWきざみで変化させてBER変化を測定し、100回繰り返し後のBER値が 1×10^{-5} 以下となる記録・消去パワーのうち最小のパワーを下限パワーとした。繰り返し記録は、下限パワーの15%増しの記録・消去パワーで繰り返し記録を行ない、BERが 1×10^{-5} よりも大きくなった時の繰り返し回数を測定した。

【0068】第1の実験では下記表5のA欄に示すように、その成膜工程において全体の期間中の N_2 ガスの分圧を種々変更して形成した保護層を有する種々の光ディスクを作製し、これらについて記録・消去の繰り返し試験を行った。この結果、保護層全体を同一の窒素分圧を有する成膜雰囲気下で成膜する場合には、 N_2 分圧を50 μ Torr前後にした成膜雰囲気下で成膜すると、かかる記録薄膜を備えた光ディスクは優れた記録・消去の繰り返し特性が得られることが分かった。このような適度な N_2 分圧にて成膜した保護層を用いた光ディスクが良好なサイクル特性を示すことは、例えば特開平3-232133号公報で開示されている。ただし、好ましい

N_2 分圧は成膜条件(使用する成膜装置)に強く依存し、前記とは異なる成膜条件(成膜装置)では異なる値を示す。

【0069】第2の実験では下記表5のB欄に示すように、その成膜工程における工程開始後2nmの厚みの膜が成長する期間の成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧を種々変更し、前記2nmの厚みの膜が成長する期間後の成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧を前記表5のA欄に示した実験結果により得られた光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を優れたものにする好ましい N_2 ガス分圧(50 μ Torr)にして形成した保護層を有する種々の光ディスクを作製し、これらについて記録・消去の繰り返し試験を行った。この結果、保護層をその成膜工程における工程開始後2nmの厚みの膜が成長する期間における成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧をかかると期間後の成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧(50 μ Torr)より大きくして形成すると、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性がより一層向上することがわかった。

【0070】第3の実験では下記表5のC欄に示すように、その成膜工程における工程開始後2~20nmの厚みの膜が成長する期間の成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧を前記表5のB欄に示した実験結果から得られた光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を最も優れたものにする0.7mTorrにし、前記2~20nmの厚み膜が成長する期間後の成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧を前記表5のA欄に示した実験結果により得られた光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を優れたものにする好ましい N_2 ガス分圧(50 μ Torr)にして形成した保護層を有する種々の光ディスクを作製し、これらについて記録・消去の繰り返し試験を行った。この結果、保護層の成膜雰囲気ガス中の N_2 分圧を高めて成膜した表層部が多すぎると(N_2 分圧を高めて成膜した表層部の厚みが10nmより大きくなると)光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が逆に低下することが分かった。

【0071】第4の実験では下記表5のD欄に示すように、その成膜工程における工程終了時の最後の2nmの厚みの膜が成長する期間の成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧を種々変更し、工程開始から前記期間までの成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧を前記表5のA欄に示した実験結果により得られた光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を優れたものにする好ましい N_2 ガス分圧(50 μ Torr)にして形成した保護層を有する種々の光ディスクを作製し、これらについて記録・消去の繰り返し試験を行った。この結果、保護層をその成膜工程における成膜終了時の最後の2nmの厚みの膜が成長する期間における成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧をかかると期間前の成膜雰囲気ガス中の N_2 ガス分圧(50 μ Torr)より大きくして形成すると、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性がより一層向上することがわかった。

【0072】第5の実験では下記表5のE欄に示すよう

に、その成膜工程における工程終了時の最後の2～20 nmの厚みの膜が成長する期間の成膜雰囲気ガス中のN₂ガス分圧を前記表5のD欄に示した実験結果により得られた光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を最も優れたものにする0.7 mTorrにし、工程開始から前記2～20 nmの厚み膜が成長する期間までの成膜雰囲気ガス中のN₂ガス分圧を前記表5のA欄に示した実験結果により得られた光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を優れたものにする好ましいN₂ガス分圧(50 μ

Torr)にして形成した保護層を有する種々の光ディスクを作製し、これらについて記録・消去の繰り返し試験を行った。この結果、保護層における成膜雰囲気ガス中のN₂分圧を高めて成膜した表層部が多すぎると(N₂分圧を高めて成膜した表層部の厚みが10 nmより大きくなると)光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が逆に低下することが分かった。

【0073】

【表5】

保護層の成膜時の N ₂ 分圧		下限パワーの15% パワーでの繰り返し回数
A	すべて0 mTorr (A rのみ)	10万回
	すべて25 μTorr	12万回
	すべて50 μTorr	13万回
	すべて75 μTorr	12万回
	すべて0.1 mTorr	9万回
	すべて0.2 mTorr	7万回
	最初の2 nmは0 mTorr、それ以外は50 μTorr	11万回
B	最初の2 nmは50 μTorr、それ以外は50 μTorr	13万回
	最初の2 nmは0.1 mTorr、それ以外は50 μTorr	14万回
	最初の2 nmは0.2 mTorr、それ以外は50 μTorr	17万回
	最初の2 nmは0.5 mTorr、それ以外は50 μTorr	20万回
	最初の2 nmは0.7 mTorr、それ以外は50 μTorr	23万回
	最初の2 nmは1.0 mTorr、それ以外は50 μTorr	23万回
	最初の2 nmは0.7 mTorr、それ以外は50 μTorr	23万回
C	最初の5 nmは0.7 mTorr、それ以外は50 μTorr	24万回
	最初の10 nmは0.7 mTorr、それ以外は50 μTorr	21万回
	最初の20 nmは0.7 mTorr、それ以外は50 μTorr	16万回
	最後の2 nmは0 mTorr、それ以外は50 μTorr	11万回
D	最後の2 nmは50 μTorr、それ以外は50 μTorr	13万回
	最後の2 nmは0.1 mTorr、それ以外は50 μTorr	15万回
	最後の2 nmは0.2 mTorr、それ以外は50 μTorr	17万回
	最後の2 nmは0.5 mTorr、それ以外は50 μTorr	20万回
	最後の2 nmは0.7 mTorr、それ以外は50 μTorr	25万回
	最後の2 nmは1.0 mTorr、それ以外は50 μTorr	26万回
	最後の2 nmは0.7 mTorr、それ以外は50 μTorr	25万回
E	最後の5 nmは0.7 mTorr、それ以外は50 μTorr	24万回
	最後の10 nmは0.7 mTorr、それ以外は50 μTorr	19万回
	最後の20 nmは0.7 mTorr、それ以外は50 μTorr	10万回
	最後の20 nmは0.7 mTorr、それ以外は50 μTorr	10万回

【0074】この表5の結果から、記録・消去の繰り返し特性の向上が記録薄膜への窒素の導入による記録薄膜自体の膜質の向上によるものだけでなく、保護層の成膜工程の開始時及び終了時に成膜雰囲気ガス中のN₂ガス分圧を高めて形成した記録薄膜保との界面となる表面を含む表層部の特性に起因していることが分かった。

【0075】そこで、光ディスクの保護層の膜厚方向における元素組成比をAESによって調べたところ、記録・消去の繰り返し特性の特に優れた(記録・消去の繰り返し回数が20万回以上)光ディスクはその保護層の記録薄膜との界面を成す表面を含む表層部が窒素リッチな状態になっており、かかる窒素リッチな表層部は保護層

の膜厚方向の中央部に比べて少なくとも3倍以上の窒素濃度を有していることがわかった。

【0076】以上の結果から、窒素を含有する保護層の記録薄膜との界面となる表面を含む表層部の窒素濃度を保護層の中央部の窒素濃度よりも大きい濃度にするにより、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を大幅に向上させることができること(特に、保護層記の中央部の窒素濃度の3倍以上大きい濃度にするにより、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を確実に大幅に向上させることができること)が分かった。また、窒素濃度を高めた表層部の厚さは10 nm以下、好ましくは1～10 nmにする必要があることが分かった。なお、

前記表 5 には記載していないが、窒素濃度を高めた表層部の厚みを 1 nm 未満にした場合、記録・消去の繰り返し特性の向上効果は小さかった。

【0077】次に、前記保護層の表層部の窒素濃度の高濃度化による記録・消去の繰り返し特性の向上効果が、保護層の基準の窒素濃度（表層部以外の部分の窒素濃度）に関係なく一般的に得られるかを確認するため、表層部（成膜開始からの 2 nm の厚み部分）以外の部分の成膜期間における成膜雰囲気ガス中の平均の N_2 分圧を種々変更したそれぞれの成膜工程において、表層部の成膜期間における成膜雰囲気ガス中の平均の N_2 分圧（表層部の成膜期間における平均の N_2 分圧／表層部以外の部分の成膜期間における平均の N_2 分圧）を変更して保護層を形成し、各保護層を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し回数を測定した。その結果、保護層の表層部の成膜期間における平均の N_2 分圧を表層部以外の部分の成膜期間における平均の N_2 分圧よりも大きくすると、表層部以外の部分の成膜期間における平均の N_2 分圧が異なっている、すなわち、表層部以外の部分の平均の窒素濃度が異なっている、顕著な記録・消去の繰り返し特性の向上効果の得られることが分かった。

【0078】また、光ディスクにおける各層の膜厚を 0 nm より大きく 100 nm までの間で変化させても、保護層の成膜工程における成膜開始後の所定厚みの膜が成長する期間及び成膜終了前の所定厚みの膜が成長する期間の少なくとも一方における窒素分圧を高めて保護層の表層部の窒素濃度を高めると、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性の向上効果が得られることが認められた。また、反射層を持たない光ディスクにおいても同様の結果が得られた。

【0079】また、以上の結果は誘電体材料として ZnS と SiO₂ を含んでなる保護層を備えた光ディスクについての実験結果であるが、誘電体材料として ZnS 単体を含んでなる保護層、SiO₂ 単体を含んでなる保護層、ZnS 及び SiO₂ から選ばれる少なくとも一つと Ta₂O₅ を含んでなる保護層を備えた光ディスクについても同様の結果を得ることができた。

【0080】なお、保護層の成膜工程において従来と異なった操作を行っているのは、成膜雰囲気ガス中の窒素 (N_2) 分圧の制御だけなので、当然、窒素以外の元素の膜厚方向の濃度変化の割合（膜厚方向での最大濃度と最少濃度の比）は窒素の膜厚方向の濃度変化の割合よりも小さくなることが予想される。この予想が正しいことは AES 分析によって確かめられた。

【0081】（実施例 4）前記実施例 3 では保護層の成膜工程開始時の所定厚みの膜が成長する期間における成膜雰囲気ガス中の N_2 分圧をかかるときの後における成膜雰囲気ガス中のそれよりも大きくする、または成膜工程終了前の最後の所定厚みの膜が成長する期間における成膜雰囲気ガス中の N_2 分圧を成膜工程開始からかかる期間までの成膜雰囲気ガス中のそれよりも大きくすることによって保護層における記録薄膜との界面をなす表層部の窒素濃度を他の部分のそれより大きくし、この窒素濃度を増大させた表層部によって光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が向上することを説明した。本実施例 4 は保護層の成膜工程の成膜開始時の所定厚みの膜が成長する期間における成膜速度をかかるときの後の成膜速度よりも小さくするまたは、保護層の成膜工程の工程終了前の最後の所定厚みの膜が成長する期間における成膜速度を成膜工程開始からかかる期間までの成膜速度よりも小さくすることによって保護層の記録薄膜との界面をなす表層部の窒素濃度を他の部分のそれより大きくし、これによって光ディスクの記録・消去の繰り返し特性を向上させるものである。

【0082】先ず、図 3 の装置を用いて図 1 の層構成からなる相変化型光ディスクを作製した。ここで各層の厚み及び材質は前記実施例 1 のそれと基本的に同じにした。ここで、保護層以外の層を成膜する際の成膜雰囲気は圧力 3 mTorr の Ar ガスのみにし、成膜パワーを 100 W にした。一方、保護層を成膜する際の成膜雰囲気は Ar ガスと N_2 ガスの混合ガス（Ar ガスの分圧が 3 mTorr、 N_2 ガスの分圧が 50 μ Torr）にし、成膜パワーを種々変更した。このようにして作製した種々の光ディスクのそれぞれについて記録・消去の繰り返し試験を行った。ここで、レーザービーム（波長：780 nm）とディスクの相対速度は 14 m/sec とし、最短マーク周期 1.1 μ m でランダムデータを 2-7 変調マークポジション記録をオーバーライトし、繰り返し記録回数に伴う BER の変化を測定した。まず、ピークパワーとバイアスパワーを独立に 0.2 mW ぎざみで変化させて BER 変化を測定し、100 回繰り返し後の BER 値が 1×10^{-5} 以下となる記録・消去パワーのうち最小のパワーを下限パワーとした。繰り返し記録は、下限パワーの 15% 増しの記録・消去パワーで繰り返し記録を行ない、BER が 1×10^{-5} よりも大きくなった時の繰り返し回数を測定した。この結果が表 6 である。

【0083】

【表 6】

保護層の成膜時の 成膜パワー		下限パワーの15%増し パワーでの繰り返し回数
A	すべて 30W	6万回
	すべて 50W	8万回
	すべて 75W	10万回
	すべて100W	13万回
	すべて150W	13万回
	すべて200W	11万回
	すべて300W	11万回
	(基板と反対側に設けた保護層の成膜開始時の成膜条件をよる)	
B	最初の2nmは30W、それ以外は100W	22万回
	最初の2nmは 50W、それ以外は100W	17万回
	最初の2nmは 75W、それ以外は100W	14万回
	最初の2nmは100W、それ以外は100W	13万回
	最初の2nmは150W、それ以外は100W	11万回
	最初の2nmは200W、それ以外は100W	8万回
	最初の2nmは300W、それ以外は100W	7万回
	(基板側に設けた保護層の成膜開始時の成膜条件をよる)	
C	最後の2nmは 30W、それ以外は100W	22万回
	最後の2nmは 50W、それ以外は100W	16万回
	最後の2nmは 75W、それ以外は100W	13万回
	最後の2nmは100W、それ以外は100W	13万回
	最後の2nmは150W、それ以外は100W	11万回
	最後の2nmは200W、それ以外は100W	7万回
	最後の2nmは300W、それ以外は100W	5万回

【0084】表6のA欄は、成膜工程の工程開始から工程終了までの成膜パワーを一定にして成膜した保護層を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し回数を示している。この表6のA欄から、保護層全体を同一の成膜パワーで成膜する場合、成膜パワーを100～150Wにして成膜すると、かかる保護層を備えた光ディスクは優れた記録・消去の繰り返し特性が得られることがわかる。

【0085】表6のB欄は、保護層の成膜工程における成膜開始後2nmの厚みの膜が成長する期間の成膜パワーを種々変更し、前記2nmの厚みの膜が成長する期間後の成膜パワーは前記表6のA欄に示した実験結果から得られた好ましい成膜パワー（100W）に設定して成膜した保護層を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し回数を示している。この表6のB欄から、保護層の成膜工程の工程開始から2nmの厚みの膜が成長する期間の成膜パワーを他の残りの期間のそれよりも下げた場合に、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が向上し、逆に上げた場合に光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が劣化する傾向を示すことがわかる。

【0086】表6のC欄は、保護層の成膜工程における成膜終了前の最後の2nmの厚みの膜が成長する期間の成膜パワーを種々変更し、工程開始から前記期間まで成膜パワーを前記表6のA欄に示した実験結果により得られた好ましい成膜パワー（100W前後）に設定して成膜した保護層を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し

し回数を示している。この表6のC欄から、保護層の成膜工程の工程終了前の最後の2nmの厚みの膜が成長する期間の成膜パワーを他の残りの期間のそれよりも下げた場合に、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が向上し、逆に上げた場合に光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が劣化する傾向を示すことがわかる。

【0087】保護層の成膜パワーと成膜速度は成膜パワーが30～300Wの範囲では比例する。従って、言い換えれば、表6のB欄及びC欄から、保護層の成膜開始からの一定期間または成膜終了前の一定期間における成膜速度を、他の残りの期間の成膜速度より小さくした場合に光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が向上することがわかる。

【0088】一般に窒素雰囲気下において成膜速度が遅い時には形成される膜中への窒素の取り込み量が増え、逆に成膜速度が速い時には形成される膜中への窒素の取り込み量が減る。従って、以上の結果から、保護層の成膜工程における成膜パワーを制御して保護層の記録薄膜との界面となる表面を含む表層部の窒素濃度を他の部分のそれより大きくすることにより、前記実施例3と同様に、光ディスクの記録・消去の繰り返し特性が改善されることが分かった。そこで、光ディスクの保護層の膜厚方向における元素組成比をAESによって調べたところ、記録・消去の繰り返し特性の特に優れた光ディスクはその保護層の記録薄膜との界面となる表面を含む表層部が窒素リッチな状態になっており、かかる窒素リッチ

な表層部は記録薄膜の膜厚方向の中央部に比べて少なくとも3倍以上の窒素濃度を有していることがわかった。

【0089】次に、保護層の成膜工程の工程開始から成膜パワーを高める期間、または成膜工程の工程終了前の成膜パワーを高める期間を変えて、窒素濃度を高めた表層部の厚みを変える実験を行ったところ、窒素濃度を高めた表層部の厚さは前記実施例3と同様に、10nm以下、好ましくは1~10nmにする必要があることが分かった。また、窒素濃度を高めた表層部の厚みを1nm未満にした場合、記録・消去の繰り返し特性の向上効果は小さかった。

【0090】次に、前記実験により確認した保護層の表層部の窒素濃度の高濃度化による記録・消去の繰り返し特性の向上効果が、保護層の基準の窒素濃度（表層部以外の部分の窒素濃度）に関係なく一般的に得られるかを確認するため、表層部（成膜開始からの2nmの厚み部分）以外の部分の成膜期間における成膜パワーを種々変更したそれぞれの成膜工程において、表層部の成膜期間における成膜パワー（表層部の成膜期間における成膜パワー／表層部以外の部分の成膜期間における成膜パワー）を変更して保護層を形成し、各保護層を有する光ディスクの記録・消去の繰り返し回数を測定する実験を行った。その結果、保護層の表層部の成膜期間における平均の成膜パワーを表層部以外の部分の成膜期間における平均の成膜パワーより小さくすると、表層部以外の部分の成膜期間における平均の成膜パワーが異なっても、すなわち、表層部以外の部分に含まれる窒素濃度が異なっても、顕著な記録・消去の繰り返し特性の向上改善の得られることが分かった。

【0091】また、光ディスクにおける各層の膜厚を0nmより大きく100nmまでの間で変化させても、保護層の成膜工程における成膜開始後の所定厚みの膜が成長する期間の成膜パワーを下げて保護層の表層部の窒素濃度を高めることによって光ディスクの記録・消去の繰り返し特性の向上効果が得られることが認められた。また、反射層を持たない光ディスクにおいても同様の結果が得られた。

【0092】また、以上の結果は誘電体材料としてZnSとSiO₂を含んでなる保護層を備えた光ディスクについての実験結果であるが、誘電体材料としてZnS単体を含んでなる保護層、SiO₂単体を含んでなる保護層、ZnS及びSiO₂から選ばれる少なくとも一つとTa₂O₅を含んでなる保護層を備えた光ディスクについても同様の結果を得ることができた。

【0093】なお、保護層の成膜工程中の成膜パワー（成膜速度）の制御による膜中の窒素濃度の変化の割合は、成膜装置の排気能力等や、種々の成膜条件を変化させた場合にも同様の傾向を示した。また、保護層の成膜工程中の成膜パワー（成膜速度）の制御によって保護層内で窒素以外の元素の濃度が膜厚方向で変化することが

考えられるが、AES分析でこれを調べたところ、この窒素以外の元素の濃度変化の割合は窒素濃度のそれに比べて極めて小さいものであった。

【0094】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、相変化型光学情報記録媒体における記録薄膜及び保護層の少なくとも一方に窒素を含有させ、この窒素を含有させた記録薄膜及び保護層の少なくとも一方を、その構成元素のうちの薄膜（層）の厚み方向における濃度変化の割り合いの最も大きい元素が窒素であり、かつ、その記録薄膜と保護層間の界面となる表面を含む表層部の窒素濃度が当該表層部以外の部分の窒素濃度よりも大きいものとしたことにより、記録・消去の繰り返し特性が飛躍的に向上した相変化型光学情報記録媒体を得ることができる。

【0095】また、本発明によれば、前記の記録・消去の繰り返し特性が飛躍的に向上した相変化型光学情報記録媒体を合理的かつ安定に製造することができる相変化型光学情報記録媒体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の相変化型光学情報記録媒体の一具体例の構成を示した断面図である。

【図2】本発明の相変化型光学情報記録媒体の他の具体例の構成を示した断面図である。

【図3】本発明の実施例による相変化型光ディスクの作製時の各層の成膜作業に使用したマグネトロンスパッタリング装置を模式的に示した図である。

【図4】本発明の実施例による相変化型光ディスクの記録・消去の繰り返し試験に使用した評価装置を模式的に示した図である。

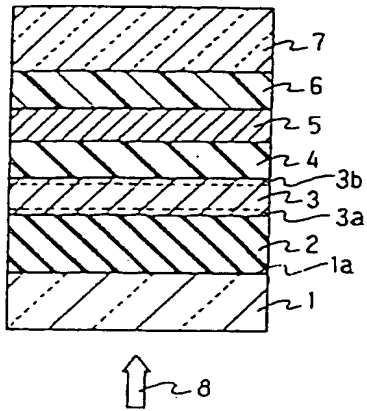
【図5】本発明の実施例による相変化型光ディスクに繰り返し記録を行った際のレーザーパワーの強度変調を示した図である。

【図6】本発明の実施例による相変化型光ディスクの記録薄膜を構成するGe、Sb、Teの組成範囲を示した図である。

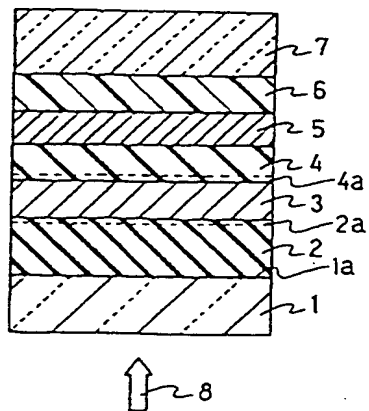
【符号の説明】

- 1 基板
- 1a 基板表面
- 2 保護層
- 2a 表層部
- 3 記録薄膜
- 3a, 3b 表層部
- 4 保護層
- 4a 表層部
- 5 反射層
- 6 接着層
- 7 保護基板
- 8 レーザ光

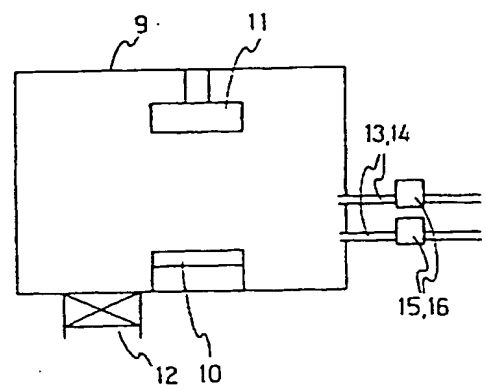
【図 1】



【図 2】

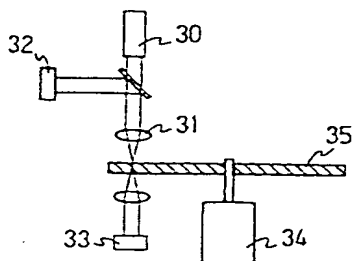


【図 3】

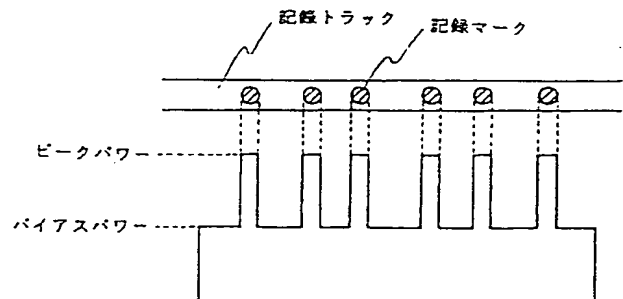


- 1 基板
- 1 a 基板表面
- 2 保護層
- 3 記録層
- 3 a, 3 b 去層部
- 4 保護層
- 5 反射層
- 6 接着層
- 7 保護基板
- 8 レーザ光

【図 4】



【図 5】



[図 6]

